

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2000006321  
PUBLICATION DATE : 11-01-00

APPLICATION DATE : 26-06-98  
APPLICATION NUMBER : 10179954

APPLICANT : DENKI KAGAKU KOGYO KK;

INVENTOR : SUZUKI HIROSHI;

INT.CL. : B32B 27/00 B65D 77/30

TITLE : COATED CONTAINER

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a film coated container excellent in transparency, rigidity and impact resistance and reduced in defective product generation ratio at the time of coating processing.

SOLUTION: A coated container is coated with a heat-shrinkable film comprising a block copolymer (compsn.) wherein (I) or (I) and (II) are compounded. In (I) block copolymer, (1) vinyl aromatic hydrocarbon (hereinafter, vinyl)/ conjugated diene (hereinafter diene) is 60/40-90/10, (2) Mn is 40,000-500,000, (3) storage elastic modulus at a temp. 30/10°C is 0.75-1, (4) a block ratio of the vinyl polymer is 70-100% and (5) the repeating unit of vinyl of 3 or less is set to 25% or less. (II) At least one kind from a group of a block copolymer of vinyl and diene different from I, a vinyl polymer, a vinyl/(meth)acrylic ester copolymer and a rubber modified styrenic polymer. Pref., (I) is set to 50 pts.wt. or more and (II) is set to 50 pts.wt. or less (sum total, 100 pts.wt.).

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-6321

(P2000-6321A)

(43) 公開日 平成12年1月11日 (2000.1.11)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テマコード (参考)

B 3 2 B 27/00

1 0 4

B 3 2 B 27/00

1 0 4

3 E 0 6 7

B 6 5 D 77/30

B 6 5 D 77/30

A

4 F 1 0 0

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号

特願平10-179954

(22) 出願日

平成10年6月26日 (1998.6.26)

(71) 出願人 000003296

電気化学工業株式会社

東京都千代田区有楽町1丁目4番1号

(72) 発明者 戸谷 英樹

千葉県市原市五井南海岸6番地 電気化学  
工業株式会社千葉工場内

(72) 発明者 中里 昌義

千葉県市原市五井南海岸6番地 電気化学  
工業株式会社千葉工場内

(72) 発明者 鈴木 宏志

千葉県市原市五井南海岸6番地 電気化学  
工業株式会社千葉工場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 被覆容器

(57) 【要約】

【課題】 透明性、剛性、耐衝撃性に優れ、その被覆加工時において不良品発生率の少ないフィルム被覆容器。

【解決手段】 (I) または (I) と (II) を配合してなるブロック共重合体 (組成物) からなる熱収縮性フィルムで被覆された容器。(I) ブロック共重合体で、かつ、(1) ビニル芳香族炭化水素 (以下ビニル) / 共役ジエン (以下ジエン) = 60/40 ~ 90/10、(2)  $M_n = 4$  万 ~ 50 万、(3) 温度 30℃ / 10℃ の貯蔵弾性率比 = 0.75 ~ 1、(4) ビニル重合体のブロック率 = 70 ~ 100%、(5) ビニルの繰返し単位が 3 以下のものが 25% 以下、(II) (I) とは異なるビニルとジエンのブロック共重合体、ビニル重合体、ビニルと (メタ) アクリル酸エステル共重合体およびゴム変性スチレン系重合体の群から少なくとも 1 種。好ましくは (I) 50 重量部以上と (II) 50 重量部以下 (但し、合計を 100 重量部)。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンからなり、かつ下記(1)～(5)の要件を満たすブロック共重合体〔以下、ブロック共重合体(I)と表す〕からなる熱収縮性フィルムで被覆されたことを特徴とする容器。

(1) ビニル芳香族炭化水素単位と共役ジエン単位との重量比が60～90:40～10であり、(2)ブロック共重合体の数平均分子量が40,000～500,000であり、(3)温度30℃での貯蔵弾性率( $E'_{30}$ )と温度10℃での貯蔵弾性率( $E'_{10}$ )の比( $E'_{30}/E'_{10}$ )が0.75～1であり、(4)ブロック共重合体のブロック率が70～100%であり〔但し、ブロック率(%)=( $W1/W0$ )×100、ここでW1:ブロック共重合体中のビニル芳香族炭化水素のブロック重合鎖の重量、W0:ブロック共重合体中のビニル芳香族炭化水素単位の全重量を示す。〕、(5)ブロック共重合体に含有されるビニル芳香族炭化水素の繰返し単位が1～3の連鎖が上記W0に対して25%以下である。

【請求項2】 前記ブロック共重合体(I)が、下記の一般式のひとつで示される構造を有するブロック共重合体であることを特徴とする請求項1記載の容器。

- (a) A-B
- (b) A-C-B
- (c) A-(C-B)<sub>m</sub>

(但し、一般式中Aはビニル芳香族炭化水素の重合鎖、Bはビニル芳香族炭化水素と共役ジエンの共重合鎖、Cは共役ジエンの重合鎖を示す。またmは2以上の整数を示す。)

【請求項3】 請求項1または請求項2に記載のブロック共重合体(I)と、下記重合体(II)を配合したブロック共重合体組成物からなる熱収縮性フィルムで被覆されたことを特徴とする容器。重合体(II): (i) ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンからなるブロック共重合体で、請求項1記載のブロック共重合体(I)とは異なるブロック共重合体、(ii) ビニル芳香族炭化水素重合体、(iii) ビニル芳香族炭化水素と(メタ)アクリル酸エステルからなる共重合体及び(iv) ゴム変性スチレン系重合体からなる群より選ばれた少なくとも一種の重合体。

【請求項4】 ブロック共重合体組成物がブロック共重合体(I)を50重量部以上と前記重合体(II)を50重量部以下配合(ただし、(II)は0を除き、(I)と(II)の合計量を100重量部とする)してなり、かつ該重合体(II)に前記(iv)が選ばれた場合には(iv)の配合量が20重量部以下であるブロック共重合体組成物であることを特徴とする請求項3記載の容器。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は透明性、剛性、耐衝撃性に優れるばかりでなく、その被覆加工時において、印刷ズレやタルミ、シワなどによる不良品発生率の少ないフィルム被覆容器に関する。

## 【0002】

【従来の技術】熱収縮性フィルムを被覆した容器は、フィルム被覆時の作業性の良さもあって、飲料用容器のラベルやバーコード印刷を施したフィルム被覆容器などとして急速に普及してきた。これらフィルム被覆容器に用いられる熱収縮性フィルムとしては従来PET、ポリプロピレン、PVC、スチレン・ブタジエン系などのフィルムが実用的に利用されている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明はスチレン・ブタジエン系の熱収縮性フィルムをその熱収縮性を利用して被覆した容器に関する。スチレン・ブタジエン系の熱収縮性フィルムは透明性、耐衝撃性、フィルムへの製膜性、そして熱収縮性に優れるために、この用途に広く使用されている。しかし、一般にこれらの熱収縮性フィルムは自然収縮によってフィルムが被覆加工する前の保管段階で収縮し易く、これが印刷の歪みやシワなどの発生要因となってフィルム被覆容器の印刷不良、シワやタルミなどの外観不良品になり易いことが欠点として挙げられ、この改良が望まれていた。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】こうした現状において、本発明者らは、上記の印刷ズレやタルミ、シワのない仕上りの良好な容器を得ることについて鋭意検討を進めた結果、被覆に用いる熱収縮性フィルムに特定のブロック共重合体あるいは該ブロック共重合体を含有する組成物を延伸してなる熱収縮性フィルムを用いることにより、課題に叶った被覆容器が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。すなわち本発明は、ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンとの重量比、分子量、貯蔵弾性率、ブロック率及びビニル芳香族炭化水素の繰返し単位の連鎖の割合を規定したブロック共重合体あるいはこれに特定のビニル芳香族炭化水素系重合体を混合したブロック共重合体組成物を延伸して得られる熱収縮性フィルムを被覆した容器に関するもので、容器の製造時にフィルムの自然収縮性に起因する印刷ズレが少なく、容器の被覆表面にタルミやシワの少ない仕上りの良好な容器を得ることができる。

【0005】すなわち本発明は、ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンからなり、かつ下記(1)～(5)の要件を満たすブロック共重合体〔以下、ブロック共重合体(I)と表す〕、または(1)～(5)に加えてさらに(6)の要件を満たすブロック共重合体からなる熱収縮性フィルムを容器に被せ加熱下に収縮させて得られる被覆容器に関する。

(1) ビニル芳香族炭化水素単位と共役ジエン単位との重量比が60～90:40～10であり、(2) ブロック共重合体の数平均分子量が40,000～500,000であり、(3) 温度30℃での貯蔵弾性率( $E'_{30}$ )と温度10℃での貯蔵弾性率( $E'_{10}$ )の比( $E'_{30}/E'_{10}$ )が0.75～1であり、(4) ブロック共重合体のブロック率が70～100%であり〔但し、ブロック率(%) =  $(W1/W0) \times 100$ 、ここでW1

；ブロック共重合体中のビニル芳香族炭化水素のブロック重合鎖の重量、W0；ブロック共重合体中のビニル芳香族炭化水素単位の全重量を示す。〕、(5) ブロック共重合体に含有されるビニル芳香族炭化水素の繰返し単位が1～3の連鎖が上記W0に対して25%以下である。(6) ブロック共重合体(I)の構造が、下記の一般式で示されることを特徴とするブロック共重合体。

(a) A-B

(b) A-C-B

(c) A-(C-B)<sub>m</sub>

(但し、一般式中Aはビニル芳香族炭化水素の重合鎖、Bはビニル芳香族炭化水素と共役ジエンの共重合鎖、Cは共役ジエンの重合鎖を示す。またmは2以上の整数を示す。)

【0006】本発明はさらに、前記ブロック共重合体(I)と下記重合体(II)を配合したブロック共重合体組成物からなる熱収縮性フィルムでその熱収縮性を利用して被覆された容器に関する。重合体(II)；

(i) ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンからなるブロック共重合体で、前記(I)のブロック共重合体とは異なるブロック共重合体、(ii) ビニル芳香族炭化水素重合体、(iii) ビニル芳香族炭化水素と(メタ)アクリル酸エステルからなる共重合体及び(iv) ゴム変性スチレン系重合体からなる群より選ばれた少なくとも一種の重合体。そして、好ましくは前記ブロック共重合体(I)を50重量部以上と前記(II)の重合体を50重量部以下配合(ただし、(II)は0を除き、

(I)と(II)の合計量を100重量部とする)してなるブロック共重合体組成物であって、かつ該(II)に前記(iv)が選ばれた場合には(iv)の配合量が20重量部以下であることを特徴とするブロック共重合体組成物からなる熱収縮性フィルムで被覆された容器に関する。

【0007】以下、本発明を詳細に説明する。本発明で用いられる熱収縮性フィルムに使用されるブロック共重合体(I)の製造に用いられるビニル芳香族炭化水素としては、スチレン、*o*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*p*-tert-ブチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、2,5-ジメチルスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルナフタレン、ビニルアントラセン等があるが、好ましくはスチレンが挙げられる。

【0008】本発明で使用されるブロック共重合体

(I)の製造に用いられる共役ジエンとしては1,3-ブタジエン、2-メチル-1,3-ブタジエン(イソプレン)、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエン等であるが、好ましくは1,3-ブタジエン、イソプレンが挙げられる。

【0009】前記のビニル芳香族炭化水素と共役ジエンの重量比は60～90:40～10であり、好ましくは70～85:30～15である。ビニル芳香族炭化水素が60%未満ではブロック共重合体の透明性と剛性が、90%を超えると耐衝撃性がそれぞれ低下してしまい実用に供せない。

【0010】ブロック共重合体(I)の数平均分子量は40,000～500,000、好ましくは80,000～300,000である。40,000未満ではブロック共重合体の十分な剛性と耐衝撃性が得られず、また、500,000を超えると加工性が低下してしまうため好ましくない。なお、本発明におけるブロック共重合体の数平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフ(以下GPCと略す)を用いて常法に従って求めた。

【0011】本発明を構成するブロック共重合体(I)の温度30℃での貯蔵弾性率( $E'_{30}$ )と温度10℃での貯蔵弾性率( $E'_{10}$ )の比( $E'_{30}/E'_{10}$ )は0.75～1であり、好ましくは0.8～1である。0.75未満では、自然収縮が大きく、熱収縮性フィルムとしては実用に供せない。また、本ブロック共重合体(I)は温度30℃では架橋反応等が起こらない為、( $E'_{30}/E'_{10}$ )は1以下となる。なお、貯蔵弾性率は動的粘弾性測定装置で測定した値を言う。

【0012】ブロック共重合体(I)のブロック率は70～100重量%、好ましくは75～100重量%である。ブロック率が70重量%未満であると、透明性と剛性が低下してしまい好ましくない。なお、ブロック率は次式により求めたものである。ブロック率(%) =  $(W1/W0) \times 100$ 、ここでW1；ブロック共重合体中のビニル芳香族炭化水素のブロック重合鎖の重量、W0；ブロック共重合体中のビニル芳香族炭化水素単位の全重量を示す。なお、前記式中のW1は、ブロック共重合体を公知文献(Y. TANAKA, et al.,

「RUBBER CHEMISTRY AND TECHNOLOGY(ラバー ケミストリー アンド テクノロジー)」, 58, p16(1985))に記載の方法でオゾン分解し、得られたビニル芳香族炭化水素重合体成分をGPC測定してクロマトグラムの各ピークに対応する分子量を、標準ポリスチレン及びスチレンオリゴマーを用いて作成した検量線から求め、数平均分子量3,000を超えるものをそのピーク面積より定量して求めた。GPC測定用の検出器として波長を254nmに設定した紫外分光検出器を使用した。

【0013】ブロック共重合体(1)のビニル芳香族炭化水素の繰返し単位が1~3( $s_1 \sim s_3$ と表す)の連鎖の割合は、ブロック共重合体中のビニル芳香族炭化水素単位の全重量に対して25%以下が良い。 $s_1 \sim s_3$ 連鎖割合が25%を越えると自然収縮が大きくなり好ましくない。なお、 $s_1 \sim s_3$ 連鎖割合は次式より求めたものである。 $s_1 \sim s_3$ 連鎖割合(%) =  $(W_2 / W_0) \times 100$ 、ここで、 $W_2$  ; ブロック共重合体中の $s_1 \sim s_3$ の重量、 $W_0$  ; ブロック共重合体中のビニル芳香族炭化水素単位の全重量を示す。なお、前記式中の $W_2$ は、前記の方法で得られたオゾン分解物を排除限界3,000のカラムを用いてGPC測定し、得られたピークを公知文献(Y. TANAKA, 「Encyclopedia of Engineering Materials (エンサイクロペディア オブ エンジニアリング マテリアルズ), (Part A)」, 1, p677(1988))に記載の方法によって同定し、それらのピーク面積を定量して求めた。

【0014】ブロック共重合体(1)の構造は、下記の一般式で示されるブロック共重合体が好ましい。

(a) A-B

(b) A-C-B

(c) A-(C-B) $_m$

(但し、一般式中Aはビニル芳香族炭化水素の重合鎖、Bはビニル芳香族炭化水素と共役ジエンの共重合鎖、Cは共役ジエンの重合鎖を示す。また $m$ は2以上の整数を示す。)

【0015】前記一般式は化学構造、即ちビニル芳香族炭化水素の重合鎖A、ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンからなる共重合鎖B、共役ジエンの重合鎖Cの配列順を示す。一般式中にA、BあるいはCが複数存在しても、分子量、ブロック率、共役ジエンの重量割合、共重合鎖のビニル芳香族炭化水素と共役ジエンの分布状態などはそれぞれ独立していて、同一である必要はない。共重合鎖Bの分子量および組成分布は、主にビニル芳香族炭化水素モノマーおよび共役ジエンモノマーの添加量と添加方法により制御される。

【0016】次に、本発明に使用されるブロック共重合体(1)の製造について説明する。ブロック共重合体(1)は、有機溶媒中、有機リチウム化合物を開始剤としてビニル芳香族炭化水素及び共役ジエンのモノマーを重合することにより製造できる。有機溶媒としてはブタン、ペンタン、ヘキサン、イソペンタン、ヘプタン、オクタン、イソオクタン等の脂肪族炭化水素、シクロペンタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン等の脂環式炭化水素、あるいはベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、キシレン等の芳香族炭化水素などが使用できる。

【0017】有機リチウム化合物は、分子中に1個以上のリチウム原子が結合した化合物であり、例えばエチル

リチウム、 $n$ -プロピルリチウム、イソプロピルリチウム、 $n$ -ブチルリチウム、 $sec$ -ブチルリチウム、 $tert$ -ブチルリチウムのような単官能有機リチウム化合物、ヘキサメチレンジリチウム、ブタジエニレンジリチウム、イソプレニレンジリチウムのような多官能有機リチウム化合物等が使用できる。

【0018】本発明に用いられるビニル芳香族炭化水素及び共役ジエンは、前記したものを使用することができ、それぞれ1種又は2種以上を選んで重合に用いることができる。そして、前記の有機リチウム化合物を開始剤とする所謂リビングアニオン重合では、重合反応に供したビニル芳香族炭化水素及び共役ジエンはほぼ全量が重合体に転化する。

【0019】本発明においてブロック共重合体(1)の分子量は、モノマーの全添加量に対する開始剤の添加量により制御できる。

【0020】本発明において温度30℃での貯蔵弾性率( $E'_{30}$ )と温度10℃での貯蔵弾性率( $E'_{10}$ )の比( $E'_{30}/E'_{10}$ )は、ブロック共重合体(1)中のビニル芳香族炭化水素と共役ジエンとの重量比、前記構造式中のA、B、Cの分子量や組成分布、共重合体のブロック率及び $s_1 \sim s_3$ 連鎖割合を制御することにより調整可能である。

【0021】ブロック共重合体(1)のブロック率及び $s_1 \sim s_3$ 連鎖割合は、ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンを共重合させる際のランダム化剤の添加量により制御できる。ランダム化剤としては主としてテトラヒドロフラン(THF)が用いられるが、その他のエーテル類やアミン類、チオエーテル類、ホスホルアミド、アルキルベンゼンスルホン酸塩、カリウム又はナトリウムのアルコキシド等も使用できる。適当なエーテル類としてはTHFの他にジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジフェニルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル等が挙げられる。アミン類としては第三級アミン、例えば、トリメチルアミン、トリエチルアミン、テトラメチルエチレンジアミンの他、環状アミン等も使用できる。その他にトリフェニルホスフィン、ヘキサメチルホスホルアミド、アルキルベンゼンスルホン酸カリウム又はナトリウム、カリウム又はナトリウムブトキシド等もランダム化剤として用いることができる。

【0022】ランダム化剤の添加量としては、全仕込モノマー100重量部に対し、0.001~10重量部が好ましい。添加時期は重合反応の開始前でも良いし、共重合鎖-B-の重合前でも良い。また必要に応じて追加することもできる。

【0023】その他、機械的にビニル芳香族炭化水素と共役ジエンを重合缶に連続フィードするか、ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンを重合缶に交互に少量ずつ分添

することによってもブロック率及び $s_1 \sim s_3$ 連鎖割合は制御できる。

【0024】このようにして得られたブロック共重合体(I)は、水、アルコール、二酸化炭素などの重合停止剤を、活性末端を不活性化させるのに充分な量を添加することにより、不活性化される。得られたブロック共重合体溶液より共重合体を回収する方法としては、(A)メタノール等の貧溶媒により析出させる方法、(B)加熱ロール等により溶媒を蒸発させて析出させる方法(ドラムドライヤー法)、(C)濃縮器により溶液を濃縮した後にベント式押出機で溶媒を除去する方法、(D)溶液を水に分散させ、水蒸気を吹き込んで溶媒を加熱除去して共重合体を回収する方法(スチームストリッピング法)等、任意の方法が採用できる。

【0025】つぎに本発明で用いられる熱収縮性フィルムに使用される重合体(II)について説明する。本発明で使用される重合体(II)は、(i)ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンからなるブロック共重合体で、ブロック共重合体(I)とは異なるブロック共重合体、(ii)ビニル芳香族炭化水素重合体、(iii)ビニル芳香族炭化水素と(メタ)アクリル酸エステルからなる共重合体及び(iv)ゴム変性スチレン系重合体からなる群より選ばれる少なくとも一種の重合体である。

【0026】(i)のブロック共重合体は、ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンの重量比が60~90:40~10で重合したものが用いられる。数平均分子量は特に制限はないが、40,000~500,000が好ましい。このブロック共重合体は、前記のブロック共重合体(I)と同様、有機溶媒中、有機リチウム化合物を開始剤として重合することによって製造でき、その際の有機溶媒、開始剤、ビニル芳香族炭化水素、共役ジエン、ランダム化剤には前記のものが用いられる。

【0027】この(i)のブロック共重合体の構造は、前記要件が満たされればいかなる形式をとることもできるが、好ましい例として下記一般式

- (d)  $A-B$
- (e)  $A-B-A$
- (f)  $A-C-B$
- (g)  $A-C-B-A$
- (h)  $A-B-C-B$
- (i)  $A-B-C-B-A$
- (j)  $A-C-B-C-B-A$
- (k)  $(A-B)_m-X$
- (l)  $(A-C-B)_m-X$
- (o)  $(A-C-B-A)_m-X$
- (p)  $(A-C-B-C-B)_m-X$

で示される様なランダム部をもった構造のもの、あるいは、

- (q)  $(A-C)_n$
- (r)  $(A-C)_n-A$

(s)  $(A-C)_m-X$

(t)  $(A-C-A)_m-X$

で示される様な完全ブロック構造のものが挙げられる。但し、A、B、C、m、は前記の通りであり、nは1以上の整数を示す。AやCが一般式中に複数ある場合はその分子量が互いに同一でも異なっても差し支えない。また、Bが一般式中に複数ある場合はその分子量や組成分布が互いに同一でも異なっても差し支えない。なお、Xは開始剤として用いられる前記の多官能有機リチウム化合物の残基、または、多官能カップリング剤の残基を示す。多官能カップリング剤としては、四塩化ケイ素、エポキシ化大豆油等が挙げられる。

【0028】(ii)のビニル芳香族炭化水素重合体としては、前記ブロック共重合体(I)の製造で説明したビニル芳香族炭化水素の単独重合体または2種以上の共重合体を用いられる。好ましくはポリスチレンが挙げられる。

【0029】(iii)のビニル芳香族炭化水素と(メタ)アクリル酸エステルからなる共重合体は、ブロック共重合体(I)と混合した際にも透明性が保たれるものであり、前記ブロック共重合体(I)の製造で説明したビニル芳香族炭化水素と、(メタ)アクリル酸エステルを重合することによって得られる。(メタ)アクリル酸エステルとしては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸(2-エチル)ヘキシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸(2-ヒドロキシ)エチル等が挙げられる。この(iii)の共重合体はビニル芳香族炭化水素と(メタ)アクリル酸エステルの重量比が5~99:95~1、好ましくは40~99:60~1、さらに好ましくは70~99:30~1である単量体の混合物を重合して得られる。

【0030】(iv)のゴム変性スチレン系重合体は、ビニル芳香族炭化水素もしくはこれと共重合可能なモノマーを各種エラストマーの存在下に重合することによって得られる。ビニル芳香族炭化水素としては、前記ブロック共重合体(I)の製造で説明したものが用いられ、これと共重合可能なモノマーとしては、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸エステル等が用いられる。また、エラストマーとしては、ブタジエンゴム、スチレン-ブタジエンゴム、スチレン-ブタジエンブロック共重合体エラストマー、クロロプレンゴム、天然ゴムなどが用いられる。特に好ましいゴム変性スチレン系重合体としては、ゴム変性耐衝撃性スチレン樹脂(HIPS)が挙げられる。

【0031】本発明で用いられる熱収縮性フィルムに使用されるブロック共重合体組成物は、ブロック共重合体(I)と重合体(II)を配合してなる。そして好ましくはブロック共重合体(I)を50重量部以上と重合体

(I I)を50重量部以下配合(ただし、(I I)は0を除き、(I)と(I I)の合計量を100重量部とする)してなるブロック共重合体組成物である。該(i)の重合体は全配合量中50重量部以下が好ましく、更に好ましくは40重量部以下である。50重量部を超えて配合するとそのブロック共重合体組成物から得られる熱収縮性フィルムの自然収縮性が大きくなり好ましくない。該(ii)乃至(iii)の重合体は全配合量中50重量部以下が好ましく、更に好ましくは30重量部以下である。50重量部を超えると剛性が高くなり過ぎて延伸ができないという問題が生じる。該(iv)の重合体は全配合量中20重量部以下が好ましく、更に好ましくは10重量部以下である。20重量部を超えると透明性が著しく悪化し実用に供せない。なおフィルムの滑性改良に用いられる場合には5重量部以下の配合が良い。

【0032】本発明に示したブロック共重合体組成物を各分野で有効に活用するために、必要に応じて種々の添加剤を配合することができる。添加剤としては、各種安定剤、滑剤、加工助剤、ブロッキング防止剤、帯電防止剤、防曇剤、耐光性向上剤、軟化剤、可塑剤、顔料等が挙げられる。各添加剤はブロック共重合体溶液に添加しても良いし、回収した共重合体とブレンドし、熔融混合しても良い。

【0033】安定剤としては2-tert-ブチル-6-(3-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート、2-[1-(2-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ペンチルフェニル)エチル]-4,6-ジ-tert-ペンチルフェニルアクリレート、オクタデシル-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネートや2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール等のフェノール系酸化防止剤、トリスノニルフェニルフォスファイト等の燐系酸化防止剤などが挙げられる。ブロッキング防止剤、帯電防止剤、滑剤としては、例えば、脂肪酸アミド、エチレンビスステアロアミド、ソルビタンモノステアレート、脂肪族アルコールの飽和脂肪酸エステル、ペンタエリスリトール脂肪酸エステル等が挙げられる。これらの添加剤はブロック共重合体に対して5重量%以下の範囲で使用する事が好ましい。

【0034】本発明で使用する組成物は、ブロック共重合体(I)と重合体(I I)を混合することによって得られるが、その混合方法は公知のいかなる方法でも良い。例えば、ヘンシェルミキサー、リボンブレンダー、スーパーミキサー及びVブレンダー等でドライブレンドしても良く、更に押出機で熔融してペレット化しても良い。なかでも熔融混合が好ましい。また、重合体溶液同士を混合した後、溶剤を除去する方法も用いることができる。

【0035】本発明で使用する熱収縮性フィルムは、

前記の該ブロック共重合体、または該ブロック共重合体組成物を用いて公知の方法、たとえばTダイ法、チューブラ法で押し出したシート、フィルムを一軸、二軸あるいは多軸に延伸することによって得ることができる。一軸延伸の例としては、押し出されたシートをテンターで押し出し方向と直交する方向に延伸する方法、押し出されたチューブ状フィルムを円周方向に延伸する方法等が挙げられる。二軸延伸の例としては、押し出されたシートをロールで押し出し方向に延伸した後、テンター等で押し出し方向と直交する方向に延伸する方法、押し出されたチューブ状フィルムを押し出し方向及び円周方向に同時または別々に延伸する方法等が挙げられる。

【0036】本発明において、延伸温度は60~120℃が好ましい。60℃未満では延伸時にシートやフィルムが破断してしまい、また、120℃を超える場合は良好な収縮特性が得られないため好ましくない。延伸倍率は、特に制限はないが、1.5~8倍が好ましい。1.5倍未満では熱収縮性が不足してしまい、また、8倍を超える場合は延伸が難しいため好ましくない。これらのフィルムを熱収縮性ラベルや被覆材料として使用する場合、熱収縮率は80℃において20%以上必要である。20%未満では収縮時に高温が必要となるため、被覆される物品に悪影響を与えてしまい好ましくない。フィルムの厚さは10~300μmが好適である。

【0037】本発明で使用する容器の材質、大きさ、形状等は、特に限定されないが、材質としては、ポリエチレンテレフタレート(PET)等のポリエステル系樹脂、ガラス、ポリスチレン、ゴム変性耐衝撃性ポリスチレン(HIPS)、スチレン-(メタ)アクリレート共重合体、スチレン-(メタ)アクリル酸共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体(ABS)、メタクリル酸メチル-ブタジエン-スチレン共重合体(MBS)、スチレン-ブタジエン-ブロック共重合体(SBS)その他スチレン系共重合体(ブタジエン系ゴム存在下でスチレン系単量体及び/又はスチレン系単量体と共重合可能な単量体を重合した共重合体)、ポリエチレンやポリプロピレン等のポリオレフィン系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリ塩化ビニリデン系樹脂、金属、陶器、紙等が挙げられ、2種類以上をブレンドしたものでもよい。また、材質を異にする2種類以上の部品または部分から構成される容器であっても差し支えない。

【0038】

【実施例】以下、本発明を実施例により詳細に説明する。但し、本発明は以下の実施例によって限定を受けるものではない。なお、表1~7に示した構造上の特徴及び物性の測定は下記の方法によって行った。

【0039】(1)数平均分子量；GPC測定法により以下の条件にて測定した。

(A)測定機；昭和電工(株)社製「SHODEX SY



STEM-21」

(B) カラム；ポリマー ラボラトリー (POLYMER LABORATORY INC.) 社製「PL gel MIXED-B」、3本

(C) 溶媒；テトラヒドロフラン

(D) 定量；標準ポリスチレンを用いる常法によって測定した。

(2) 貯蔵弾性率；セイコー電子(株)社製粘弾性スペクトロメーター「DMS210」を用い、周波数1 Hz、温度30℃と10℃で測定した。

(3) 曇り度；ASTM D1003に準拠(試験片厚さ2mm)して測定した。曇り度が低い程、良い透明性を示す。

(4) 引張弾性率；JIS K6871に準拠して測定した。試験片は1号形を使用し、試験速度Fとした。引張弾性率が高い程、剛性が高いことを示す。

(5) Izod (アイゾッド) 衝撃強度；JIS K6871に準拠して測定した。試験片は2号Aを使用した。Izod 衝撃強度が高い程、耐衝撃性が高いことを示す。

(6) 熱収縮率；延伸フィルムを80℃の温水中に30秒間浸漬し、次式より算出した。

熱収縮率(%) =  $(L1 - L2) / L1 \times 100$ 、但し、L1；収縮前の長さ(延伸方向)、L2；収縮後の長さ(延伸方向)。

(7) 自然収縮率；延伸フィルムを30℃で30日間放置し、次式より算出した。

自然収縮率(%) =  $(L3 - L4) / L3 \times 100$ 、但し、L3；放置前の長さ(延伸方向)、L4；放置後の長さ(延伸方向)。

【0040】最初に、本発明に係わる熱収縮性フィルムに使用されるブロック共重合体P1～P5(ブロック共重合体(I))、およびP6～P12の製造について説明する。シクロヘキサン中、n-ブチルリチウムを開始剤、テトラヒドロフランをランダム化剤として、スチレンとブタジエンを重合し表1～4に示すような構造上の特徴をもつブロック共重合体を製造した。なお、数平均分子量( $M_n$ )はn-ブチルリチウムの添加量で、ブロック率及びs1～s3連鎖割合はテトラヒドロフランの添加量で各々調整した。例えば、ブロック共重合体P1は次の様にして製造した。100リットルの重合缶に6

5リットルのシクロヘキサンと7.8gのテトラヒドロフラン及び3.5kgのスチレンを仕込み攪拌を行いながら温度30℃にて114ミリリットルのn-ブチルリチウム(10%シクロヘキサン溶液)を添加後、昇温を行い、温度45℃で1時間重合させた。続いてスチレン7.38kgとブタジエン1.87kgを添加し、70℃で1時間重合させた。続いてさらにスチレン7.38kgとブタジエン1.87kgを添加し、70℃で1時間重合させた。その後、重合液に過剰のメタノールを添加し、重合を停止させ、溶媒除去、乾燥させて目的のブロック共重合体P1を得た。

【0041】また、ブロック共重合体P4は次の様にして製造した。100リットルの重合缶に65リットルのシクロヘキサンと7.8gのテトラヒドロフラン及び3.08kgのスチレンを仕込み、攪拌を行いながら温度30℃にて118ミリリットルのn-ブチルリチウム(10%シクロヘキサン溶液)を添加後、昇温を行い、温度45℃で1時間重合させた。続いてブタジエン310gを添加し、60℃で1時間重合させた。続いてスチレン7.92kgとブタジエン1.23kgを添加し、70℃で1時間重合させた。続いてさらにスチレン7.92kgとブタジエン1.23kgを添加し、70℃で1時間重合させた。その後、前記と同様に操作して目的のブロック共重合体P4を得た。得られたこれら共重合体の数平均分子量及び貯蔵弾性率の比などと構造上の特徴を表1～4に示した。

【0042】参考例1a～5a及び参考例1b～7b各ブロック共重合体の射出成形品物性、フィルムの熱収縮率及び自然収縮率を表1～4に参考例として示した。なお、フィルムは、先ず温度210℃で厚さ0.3mmのシートを押し出し成形し、その後、(株)東洋精機製作所製の二軸延伸装置を用い、90℃で5倍に横一軸延伸することによって作成した(厚さ約60μm)。これを前記の(6)熱収縮率および(7)自然収縮率の試験項目に対する試験用試料とした。表1～4に示した物性から、本発明で使用するブロック共重合体(参考例1a～5a)は、透明性、剛性、耐衝撃性及び耐自然収縮性に優れることがわかる。

【0043】

【表1】



		参 考 例		
		1 a	2 a	3 a
ブロック共重合体の種類		P 1	P 2	P 3
構造上の特徴	スチレンとブタジエンの重量比 (仕込み量)	83/17	83/17	83/17
	一般式	A-B	A-B	A-B
	数平均分子量 (M <sub>n</sub> )	184,000	204,000	188,000
	30℃でのE' / 10℃でのE'	0.84	0.90	0.94
	スチレンブロック率 (%)	81	80	82
	s 1 ~ s 3 連鎖割合 (%)	16	16	13
物性	曇り度 (%)	1.5	1.5	1.6
	引張弾性率 (kg/cm <sup>2</sup> )	12,300	12,600	13,100
	Izod衝撃強度 (kg・cm/cm)	2.2	2.2	2.3
	熱収縮率 (%)	49	41	43
	自然収縮率 (%)	2.1	2.0	1.4

【0044】

【表2】

		参 考 例	
		4 a	5 a
ブロック共重合体の種類		P 4	P 5
構造上の 特徴	スチレンとブタジエンの重量比(仕込み量)	86/14	75/25
	一般式	$A-(C-B)_2$	$A-(C-B)_2$
	数平均分子量( $M_n$ )	178,000	212,000
	30°Cでの $E'$ / 10°Cでの $E'$	0.92	0.81
	スチレンブロック率(%)	83	78
	s 1～s 3連鎖割合(%)	12	18
物性	曇り度(%)	1.3	2.0
	引張弾性率(kg/cm <sup>2</sup> )	14,600	11,300
	Izod衝撃強度(kg・cm/cm)	2.2	2.9
	熱収縮率(%)	45	42
	自然収縮率(%)	1.6	2.2

【0045】

【表3】

		参 考 例			
		1 b	2 b	3 b	4 b
ブロック共重合体の種類		P 6	P 7	P 8	P 9
構造上の特徴	スチレンとブタジエンの重量比(仕込み量)	54/46	95/5	79/21	82/18
	一般式	A-B	A-B	A-B	A-B
	数平均分子量(M <sub>n</sub> )	162000	185000	30000	192000
	30℃でのE' / 10℃でのE'	0.81	0.97	0.87	0.73
	スチレンブロック率(%)	70	93	83	79
	s 1 ~ s 3 連鎖割合(%)	19	5	13	21
物性	曇り度(%)	4.6	0.8	2.5	2.0
	引張弾性率(kg/cm <sup>2</sup> )	6,900	19,500	9,700	12,200
	Izod衝撃強度(kg・cm/cm)	4.3	1.1	1.4	2.2
	熱収縮率(%)	41	脆くフィルム できず	35	44
	自然収縮率(%)	3.6		0.9	3.2

【0046】

【表4】

		参 考 例		
		5 b	6 b	7 b
ブロック共重合体の種類		P 1 0	P 1 1	P 1 2
構造上の特徴	スチレンとブタジエンの重量比（仕込み量）	7 3 / 2 7	8 2 / 1 8	8 0 / 2 0
	一般式	A - B	A - B	A - B
	数平均分子量（M <sub>n</sub> ）	80,000	186,000	520,000
	30℃でのE' / 10℃でのE'	0. 7 6	0. 7 6	0. 8 3
	スチレンブロック率（%）	6 5	7 1	7 9
	s 1 ~ s 3 連鎖割合（%）	2 3	2 6	1 9
物性	曇り度（%）	4. 2	2. 1	2. 9
	引張弾性率(kg/cm <sup>2</sup> )	9,800	11,800	13,600
	Izod衝撃強度 (kg・cm/cm)	3. 4	2. 2	2. 7
	熱収縮率（%）	4 1	4 3	良好なシートできず
	自然収縮率（%）	2. 8	3. 4	

【0047】つぎに本発明で使用するブロック共重合体組成物について、その射出成形品物性、フィルムの熱収縮率及び自然収縮率を表6～7に参考例として示した。なお、各ブロック共重合体組成物の物性測定は、前記ブロック共重合体の場合と同様に行った。フィルムは、先ず前記と同様の操作でシートを押し出し成形した後、95℃で5倍に横一軸延伸することによって作成した（厚さ約60μm）。

【0048】参考例6a～11a及び参考例8b～18b

表5に示した重合体を重合体（I I）として、表6及び表7の配合処方に従ってブロック共重合体組成物を製造した。各ブロック共重合体組成物の射出成形品物性、フィルムの熱収縮率及び自然収縮率を表6及び表7に示した。表6及び表7に示した物性から、本発明で使用するブロック共重合体組成物（参考例6a～11a）は、透明性、剛性、耐衝撃性及び耐自然収縮性に優れることがわかる。

【0049】

【表5】

重合体番号	重合体構造	数平均分子量 ( $M_n$ )	重合体組成
a	A-B	190,000	ブタジエン 20重量%
b	ポリスチレン	110,000	ブタジエン 0重量%
c	スチレン-メタクリル酸 メチル 共重合体	105,000	メタクリル酸メチル 22重量%
d	スチレン-アクリル酸n- ブチル 共重合体	142,000	アクリル酸n-ブチル 4重量%
e	HIPS	88,000	ブタジエン 7重量%

【0050】

【表6】

		参 考 例					
		6a	7a	8a	9a	10a	11a
配 合	ブロック共重合体の種類と配合量 (重量部)	PI 80	PI 85	PI 99	PI 90	PI 60	P4 80
		a 20	b 15	e 1	c 9	a 33	d 20
					e 1	b 5	
						e 2	
物 性	曇り度 (%)	1.6	1.7	3.1	3.2	4.6	1.5
	引張弾性率 (kg/cm <sup>2</sup> )	12,200	14,500	12,600	14,000	13,200	16,800
	Izod衝撃強度 (kg・cm/cm)	2.3	2.0	2.4	2.1	2.4	2.1
	熱収縮率 (%)	45	41	43	42	43	42
	自然収縮率 (%)	2.3	1.6	2.2	1.7	1.8	1.1

【0051】

【表7】

		参 考 例												
		8b	9b	10b	11b	12b	13b	14b	15b	16b	17b	18b		
配 合	ブロック共重合体の種類 と配合量 (重量部)	P6	P7	P8	P9	P10	P11	P12	P13	P14	P15	P16	P17	P18
	配合した重合体の種類と 配合量 (重量部)	b15	b15	b15	b15	b15	b15	b15	a95	c75	d10	e25		
												e30		
物 性	曇り度 (%)	4.7	0.9	2.7	2.2	4.4	2.2	3.2	1.7	1.9	9.0	7.3		
	引張伸縮率 (kg/cm <sup>2</sup> )	3,500	21,000	11,000	14,400	12,300	14,000	15,600	11,600	24,200	15,700	14,000		
	120℃衝撃強度 (kg・cm/cm)	3.5	1.0	1.1	1.9	3.3	2.6	2.4	2.4	1.2	4.2	3.9		
	熱収縮率 (%)	41	脱くてフィルムで きず	33	42	40	40	良好なシートで きず	47	脱くてフィルムで きず	38	37		
自然収縮率 (%)		3.0		0.7	2.8	2.7	2.9		3.0		1.2	2.6		

## 【0052】実施例1

参考例1aのフィルムに印刷を行い、延伸した方向を円周方向にして、溶剤シールすることにより、熱収縮性ラベルを作成した。容量500mlのPETボトルにこれを被せ、温度200℃にコントロールされたシュリンクトンネルを通して熱収縮させて被覆した。印刷ズレやシワのないきれいな状態で被覆された容器が得られた。

## 【0053】実施例2

参考例7aのフィルムに印刷を行い、延伸した方向を円周方向にして、溶剤シールすることにより、熱収縮性ラベルを作成した。それを容量125mlのHIPS製乳酸菌飲料ボトルに被せ、温度200℃にコントロールされたシュリンクトンネルを通して熱収縮させて被覆した。印刷ズレやシワのないきれいな状態で被覆された容器が得られた。

## 【0054】実施例3

参考例5aのフィルムを用いた以外は実施例1と同様に操作した。印刷ズレやシワのないきれいな状態で被覆された容器が得られた。

【0055】実施例4 参考例10aのフィルムを用いた以外は実施例1と同様に操作した。印刷ズレやシワのないきれいな状態で被覆された容器が得られた。

## 【0056】比較例1

参考例4bのフィルムに印刷を行い、延伸した方向を円周方向にして、溶剤シールすることにより、熱収縮性ラベルを作成した。それを容量500mlのPETボトルに被せ、温度200℃にコントロールされたシュリンクトンネルを通して熱収縮させて被覆した。得られた被覆容器は印刷ズレやシワが観察された。

## 【0057】比較例2

参考例13bのフィルムに印刷を行い、延伸した方向を円周方向にして、溶剤シールすることにより、熱収縮性



ラベルを作成した。それを容量125mlのHIPS製乳酸菌飲料ボトルに被せ、温度200℃にコントロールされたシュリンクトンネルを通して熱収縮させて被覆した。得られた被覆容器は印刷ズレやシワが観察された。

【0058】比較例3

参考例18bのフィルムに印刷を行い、延伸した方向を円周方向にして、溶剤シールすることにより、熱収縮性ラベルを作成した。それを容量1.5lのPETボトルに被せ、温度200℃にコントロールされたシュリンクトンネルを通して熱収縮させて被覆した。得られた被覆

容器は印刷ズレやシワが観察された。比較例1、比較例2、比較例3を比較すると、印刷ズレやシワの程度は、比較例1が最もひどく、次いで比較例2、比較例3の順であった。

【0059】

【発明の効果】本発明の被覆容器は、耐自然収縮性に優れた熱収縮性フィルムで被覆しているため、印刷ズレやタルミ、シワのないきれいな仕上がりとなるので、各種容器としての使用に適している。

---

フロントページの続き

Fターム(参考) 3E067 AA11 AB99 BB14A CA01  
CA11 CA30 EE02 EE04 FB01  
4F100 AK11A AK11J AK12A AK25A  
AK25J AK28A AK28J AK42  
AL02A AL05A AL06A AT00B  
BA02 GB16 HB31 JA03A  
JA07A JK07A JK14 JL01  
YY00A